

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58090346
PUBLICATION DATE : 30-05-83

APPLICATION DATE : 24-11-81
APPLICATION NUMBER : 56188152

APPLICANT : SINTOKOGIO LTD;

INVENTOR : TSUKANE NAGAYOSHI;

INT.CL. : B22C 1/22 C08L 61/28

TITLE : COATED SAND FOR CASTING

ABSTRACT : PURPOSE: To provide coated sand for castings having an improved blocking property by adding a thermoplastic or thermosetting resin to the sand coated with a binder consisting of melamine and a water soluble org. compd. thereby double coating the sand.

CONSTITUTION: 1~10pts. A binder consisting of alkylated methylol melamine or methylol melamine and a water soluble org. compd. having hydroxyl groups such as cane sugar is added to 100pts.wt. silica sand to coat the surfaces of the silica sand. Further, 0.1~10pts. a thermoplastic resin such as polystyrene or a thermosetting resin such as a phenolic resin is added to the coated sand to coat the outside surfaces thereof. By such double coating, the coated sand for molding of molds having an excellent blocking property without degrading bending strength and high temp. tensile strength is formed.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—90346

⑤ Int. Cl.³

B 22 C 1/22

C 08 L 61/28

識別記号

庁内整理番号

6689—4 E

6946—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)5月30日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ 鋳物用被覆砂

② 特 願 昭56—188152

② 出 願 昭56(1981)11月24日

⑦ 発 明 者 副島茂

兵庫県揖保郡新町430—24

⑦ 発 明 者 塚根永芳

姫路市網干区興浜1903—3

⑦ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

堺市鉄砲町1番地

⑦ 出 願 人 新東工業株式会社

名古屋市中村区名駅四丁目7番

23号

⑦ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1 発明の名称

鋳物用被覆砂

2 特許請求の範囲

- 1 磁砂100重量部に対し、アルキル化メチロールメラミン又はメチロールメラミンと水酸基を有する水溶性有機化合物とからなる粘結剤1～10重量部を加えて表面被覆し、さらに熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂0.1～10重量部を加えてその外表面を被覆してなることを特徴とする鋳物用被覆砂。
- 2 外表面を被覆する熱可塑性樹脂がポリステレン又はモノマー組成の50モル%以上がステレンである共重合体である特許請求範囲第1項記載の鋳物用被覆砂。
- 3 外表面を被覆する熱硬化性樹脂がフェノール樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂である特許請求範囲第1項記載の鋳物用被覆砂。

3 発明の詳細な説明

本発明は鋳造成型用被覆砂に関するものであ

り、特にアルミ合金などのような比較的鋳造温度の低い鋳造成型用の被覆砂に関するものである。詳しくは磁砂をアルキル化メチロールメラミン又はメチロールメラミンと水酸基を有する水溶性有機化合物とからなる粘結剤で被覆し、さらにその外表面を熱可塑性樹脂、例えばポリステレンあるいはステレンを主体とする共重合体、又は熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂で二重被覆したことを特徴とする被覆砂に関するものである。

従来から鋳造成型法として、フェノール系樹脂粘結剤で被覆した砂を熱成型するいわゆるシエルモールド法が広く用いられているが、この方法で得られた鋳型を、鋳造温度の低いアルミ合金鋳物等の中子に用いた場合、崩壊性が不十分なため、鋳込後の砂落しを非常に困難なものにしている。例えば鋳込後400～500℃で数時間熱処理してからノックアウトマシンで強い振動を与えて中子を崩壊させ砂粒子として排出しているがその間の労力と費用は大きいもの

がある。

本発明者らは、さきにメタロールメラミン又はアルキル化メタロールメラミンと水酸基を有する水溶性有機化合物とからなる粘結剤が低温焼造用被覆砂粘結剤としてすぐれたものである事を見出し、特願昭55-47580号として出願した。しかしながらこの被覆砂は高温高湿下に放置あるいは貯蔵すると砂同志が融着する所謂ブロッキング現象を起しやすく、砂の流動性が悪くなり複雑な形状の中子は欠陥部が生じるなどの問題点があつた。

砂粒子のブロッキング性を防止し流動性を改良する方法としては滑性を有する微粉末を添加する方法が一般的である。例えば、ステアリン酸マグネシウム(製剤工学、地人書館刊P170~P173)、炭素数12-20の高級脂肪族のカルシウム、マグネシウム、亜鉛又はアルミニウム塩(特開昭48-34079号公報)、ステアリン酸カルシウム(特開昭49-48520号公報、特開昭50-10421号公報)等

の被覆砂からの成型焼造に比し劣るものしか得られない。また本発明に使用する熱硬化性樹脂の好ましい例としてはフェノール樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂がある。これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂の量は砂100重量部に対し0.1重量部以下では効果が少なく、10重量部以上ではやはり高温強度が低下する傾向がみられる。

本発明において熱可塑性樹脂、例えばポリステレン又はスチレンを主とする共重合樹脂による外表面被覆の好ましい方法としては揮発性有機溶媒に溶解した熱可塑性樹脂溶液を粘結剤で被覆した砂に添加し、攪拌しながら溶媒を蒸発させるか或いは樹脂モノマーに重合開始剤を加えたものを、粘結剤で被覆した砂に添加し、攪拌しながら熱を加えて砂の外表面に重合層を形成させる方法が採られる。又熱硬化性樹脂による外表面被覆の好ましい方法としては、熱可塑性樹脂の場合と同じく、揮発性有機溶媒に溶解した熱硬化性樹脂溶液を粘結剤で被覆した砂に

ある。

このような滑性を有する微粉末、即ち滑剤の添加はたしかにブロッキング性を改良するが、一方成型焼造の強度を低下する傾向にあり実用的でない。

本発明者らは鋭意研究の結果、上記粘結剤で被覆した被覆砂の砂の重量100重量部に対して熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を0.1~10重量部好ましくは0.5~5重量部を加え、外表面を被覆して二重被覆砂としたものが、ブロッキング性が著しく改良された成型焼造用砂であること、又被覆材の添加により抗折力や、高温引張強度が被覆しないものよりも向上するものがあることを見出した。本発明に使用する熱可塑性樹脂の好ましい例としては、ポリステレン又はスチレンを50モル%以上含有する共重合樹脂(例えばスチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、スチレン、アクリルニトリル共重合樹脂)がある。熱可塑性樹脂のうちポリアミド樹脂或はケトン樹脂では、成型焼造の高温強度が本発

明の被覆砂からの成型焼造に比し劣るものしか得られない。また本発明に使用する熱硬化性樹脂の好ましい例としてはフェノール樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂がある。これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂の量は砂100重量部に対し0.1重量部以下では効果が少なく、10重量部以上ではやはり高温強度が低下する傾向がみられる。

本発明において使用する粘結剤はメタロールメラミン又はアルキル化メタロールメラミンと水溶性有機化合物の反応生成物であり、ここに水酸基を有する水溶性有機化合物とは例えば単糖類、オリゴ糖類、多糖類、水溶性セルロース誘導体、多価アルコール等である。又本発明における上記粘結剤による好ましい具体的な表面被覆方法としては、特願昭55-47580号明細書中に記載した方法が適用され、メタロールメラミン又はアルキル化メタロールメラミンと

水溶性有機化合物を水或はその他の適当な共通溶媒に溶解して混合し、珪砂に添加した後加熱混合しつつ溶媒を除去する方法を採れば良い。

又、本発明の実施に当つては前記したステアリン酸カルシウム等の滑剤を外表面被覆等の被覆の際に添加しても支えない。

以下に本発明を実施例により説明する。尚、例中における部は重量部、%は重量%である。
実施例1

しよ糖の60.9%水溶液748部に、メチル化メタロールメラミン（住友化学製スミマールM30W）253部を添加し20分間攪拌して粘結剤水溶液を得た。鋳物砂用湯練機（遼州鉄工製スピードミキサー）に加熱された砂を投入して運転した後排砂する方法によつて、槽及び攪拌ブレードを40℃以上に予熱しておき、別に180℃に加熱しておいた珪砂（遼州6号珪砂）100部を投入し、上記の粘結剤水溶液3部を加えて3分間湯練することにより粘結剤で被覆した砂を得た。さらに湯練を続けながらボ

リステレン（旭ダウ工業スタイロン666）0.1部を5部のトルエンに溶解した溶液を添加し、2分間湯練後ステアリン酸カルシウム0.1部を添加し30秒攪拌湯練して排砂した。得られた二重被覆砂をJISK-6910「シエルモード用粉末樹脂試験方法」に準拠し、成形した試験片の曲げ強度（抗折力）を測定した。また、鋳造技術普及協会（JAOT）試験法BM-10に準拠して280℃で1分間処理した後の高温引張強度を測定（東測精密工業製B60B型試験機）した。さらに（JAOT）試験法0-4に準拠し、被覆砂製造直後及び25℃、68%RHの雰囲気中で24時間調湿後のプロツキヤング性を測定した。得られた結果を第一表に示す。

実施例2～3及び比較例1～2

実施例1のポリステレン溶液に代えて、ポリステレン0.5部を10部のトルエンに溶解した溶液及びポリステレン1.0部を15部のトルエンに溶解した溶液を用い、他の条件は実施例1

と同様にして二重被覆砂を作成した。それぞれ実施例1と同じ方法により特性を測定した結果を第1表に併せて示す。また比較例として、実施例1と同じ方法で作成した粘結剤被覆砂で、ポリステレンによる二重被覆を行わないもの（比較例1）、市販のフェノール樹脂をコーティングしたシエル砂（（株）トーテュー2%コート品）（比較例2）もそれぞれ同様に測定し、第1表に併せて示す。

第1表

	ポリステレン量(部)	抗折力 kg/cm ²	高温引張強 度kg/cm ²	プロツキヤング性	
				製造直後%	調湿後%
実施例1	0.1	3.0	7.2	0	3.6
2	0.3	5.1	6.0	0	1
3	1.0	2.7	6.0	0	0
比較例1	0	2.9	6.5-7.3	0	50-80
2	市販シエル砂	4.1	8.0	0	0

実施例4～5及び比較例3

グルコースの60.9%水溶液748部にメチル化メタロールメラミン（住友化学製スミマールM30W）253部を添加し20分間攪拌して粘結剤水溶液を得た。実施例1と同様に予熱した鋳物砂用湯練機に150℃に加熱した珪砂100部を投入し上記粘結剤水溶液3部を添加し3分間湯練して被覆砂を得た。さらに湯練を続けながら熱可塑性樹脂0.1～0.3部を5～10部のトルエンに溶解した溶液を加え2分間湯練し、ステアリン酸カルシウム0.1部を添加してさらに30秒湯練して二重被覆砂を作成した。使用した熱可塑性樹脂は、ステレン無水マレイン酸共重合樹脂（ARCO社製ダイラック252）及びステレン-アクリルニトリル共重合樹脂（ダイセル化学工業製セビアンN050）である。得られた被覆砂を実施例1と同じ方法で抗折力、高温引張強度、プロツキヤング性を測定したほか、被覆樹脂の空气中、昇温速度20℃/分での熱分解性を通学電機製示差熱天秤を用い

て測定し、10%、30%、50%重量減に対応する温度を求めた。それぞれの結果を第2表に示す。

第2表

	熱可塑性樹脂量 (部)	抗折力 kg/cm ²	高温引張 強度 kg/cm ²	ブロッキング性		熱分解温度℃		
				製造直後	調整後	10% 分解	30% 分解	50% 分解
実施例4	0.1	30	6.2	0	18	225	248	350
5	ポリスチレン 0.3	31	6.1	0	8	226	243	317
6	スチレン無 0.1	28	6.3	0	25	229	250	355
7	水マレイン 0.3	29	6.2	0	20	228	251	357
8	酸共重合体 0.1	27	6.1	0	27	227	253	350
9	スチレンアクリルニトリル 0.3	26	6.0	0	23	228	252	354
比較例3	0	29	6.0~6.8	0	100	225	251	361

実施例 10 ~ 13

実施例 4～9 の熱可塑性樹脂溶液に代えてモノマー及び重合開始剤よりなる組成物（液状）を 0.1～2 重量部を用いた場合は実施例 4～9 を同様にして二重被覆砂を作成し、その物性を測定した。その結果を第 3 表に示す。

モノマー及び重合開始剤よりなる組成物は次の通りとした。

- ① スチレン/無水マレイン酸/アゾビスイソブチロニトリル

$$= 50 / 50 / 1$$

- (2) ' / ' / ' / ' /

$$= 70 / 30 / 5$$

- (5) / / / /

$$= 7 \ 6.6 / 2 \ 5.4 / 5$$

第 3 表

	ST / AMA / AIBW 組 成 物	抗折力 kg/cm ²	高温引 張強度 kg/cm ²	ブロッキング性		熱 分 解 温 度 ℃		
				製造直後	調湿後	10% 分 解	30% 分 解	50% 分 解
実施例 10	50 / 50 / 1 = 0.1	28	6.2	0	19	226	253	351
“ 11	“ “ = 2	26	6.0	0	14	230	243	355
“ 12	70 / 30 / 5 = 0.3	29	6.1	0	12	228	255	360
“ 13	76.6 / 23.4 / 5 = 0.3	28	6.1	0	20	226	257	363

比較例4～5

実施例4～9の熱可塑性樹脂溶液に代えて次のような組成の熱可塑性樹脂溶液を用いて二重被覆砂を作成し物性を測定した。その結果を第4表に示す。

熱可塑性樹脂溶液は次のものを使用した。

- ① 三元共重合ナイロン(6-6, 10-12, ダイセルビニルス製ダイアミドⅡ1874) 10重量%メタノール溶液を5部使用

- ② ケトン樹脂(本州化学製ハロン80) 20重量%アセトン溶液を5部使用

被覆砂の物性測定結果を第4表に示す。

実施例15～16及び比較例6

酢酸セルロース(酸化度28.8%、25℃における水溶液の極限粘度0.25) の10%水溶液100部にメチル化メチロールメラミン80%水溶液(住友化学製スマレーズ615) 16.3部を加え10分間攪拌混合して粘結剤水溶液を得た。

上記粘結剤水溶液15.5部を磁砂100部に

対して使用するほかは実施例1及び2と同様にして二重被覆砂を作成した。これらの二重被覆砂及び比較例として上記粘結剤のみ被覆した砂の物性を測定した結果を第5表に示す。

第4表

	熱可塑性樹脂 量(部)	抗折力 kg/cm ²	高温引張強度 kg/cm ²
比較例4	ナイロン三元共重合体0.3	10	5.2
5	ケトン樹脂 1	8	1.5

第5表

	熱可塑性樹脂量 (部)	抗折力 kg/cm ²	高温引張強度 kg/cm ²	プロツキ性			熱分解温度℃		
				直後	10分後	30分後	10%分解	30%分解	50%分解
比較例6	0	40	5.6	0	10	166	166	215	310
実施例14	ポリスチレン0.1	42	5.4	0	2	170	170	230	315
15	0.3	41	5.4	0	1	172	172	218	308

実施例16

実施例1のポリスチレン溶液に代えて、フェノール樹脂(旭有機材工業(株)製AVライトMP810) の17%メタノール溶液を、重量で磁砂100部に対し2%、実施例1と全く同様にして、粘結剤水溶液添加30秒後に添加し、2分50秒攪拌混合した。この後ステアリン酸カルシウム0.1部を添加し30秒攪拌混合して排砂した。得られた二重被覆砂の物性を第6表に示す。

実施例17～18

実施例16と同じフェノール樹脂(MP810)を実施例1と全く同様にして、粘結剤水溶液添加50秒後に磁砂100部に対し0.3部ないし1.0部添加して50秒攪拌した。その後硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンをフェノール樹脂に対し15%添加し2分間混合攪拌した。尚ヘキサメチレンテトラミンは15%水溶液の形で用いた。次いでステアリン酸カルシウムを0.1%添加し、20秒攪拌後排砂した。得られ

た二重被覆砂の物性を第6表に示す。

実施例19

実施例1のポリスチレン溶液に代えて、不飽和ポリエステル樹脂（イソフタル酸-テレフタル酸系、住友化学製PIV-5）をアセトンに50%溶液になるよう溶解し、珪砂100重量部に対し固型分が1%となるように添加した。得られた二重被覆砂の物性を第6表に示す。

実施例20

実施例19で用いた不飽和ポリエステル樹脂100部、架橋剤としてジアルキルフタレートモノマー5部及び重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド2部をアセトンに50%溶液となるように溶解し、実施例1のポリスチレン溶液の代わりに、珪砂100部に対し固型分が0.5%となるように添加混合した。得られた二重被覆砂の物性を第6表に示す。

第6表

項目 例	熱硬化性樹脂 量(部)	触媒種類	添加量(%) 対硬化性樹脂	強度 (kg/cm^2)		ブロッキング性(%)		熱分解温度℃		
				抗折力	高温引張	製造直後	調湿後	10%分解	30%分解	50%分解
実施例16	0.34	なし	0	30	7.5~8.5	0	2	220	248	335
17	0.3	ヘキサメチレンテトラミン	15	31	8~9	0	3	220	250	335
18	1.0	ヘキサメチレンテトラミン	15	40	10~11	0	1	226	253	341
19	1.0	なし	0	30	4	0	2	222	255	345
20	0.3	BPO	2	35	5	0	2	226	253	339
比較例1	0	0	0	29	6.5~7.3	0	50~80	225	250	330